

MANUFACTURE METHOD OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

Patent Number: JP5003138
Publication date: 1993-01-08
Inventor(s): DOI HIDEJI; others: 02
Applicant(s):: SUMITOMO CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5003138
Application Number: JP19910295534 19911112
Priority Number(s):
IPC Classification: H01G9/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the title manufacturing method of solid electrolytic capacitor having the excellent dielectric characteristics and excellent bond properties of dielectric oxide film onto the polyaniline solid electrolyte in high yield.

CONSTITUTION: The title solid electrolytic capacitor is manufactured by a method wherein a tantalum oxide film to be a dielectric by anode-oxidizing tantalum is provided on the tantalum and then said film is coated with the mixed solution of polyaniline and an aromatic polyamyl acid to be dried up, next the film is processed with polystyrene sulfonic acid water solution so that said polyaniline may be doped with sulfonic acid ions to be turned into a conductive film and finally, a terminal is provided on the film to manufacture the title solid electrolytic capacitor.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-3138

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.⁵

H01G 9/02

識別記号

331

庁内整理番号

7924-5E

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁)

(21)出願番号 特願平3-295534

(22)出願日 平成3年(1991)11月12日

(31)優先権主張番号 特願平2-308347

(32)優先日 平2(1990)11月13日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 土居 秀二

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 大西 敏博

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 館野 辰男

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【目的】誘電特性が良好で、誘電体酸化膜とポリアニリン固体電解質との密着性が良好な固体電解コンデンサを歩留りよく製造できる製法を提供する。

【構成】タンタルを陽極酸化して誘電体となる酸化タンタル被膜をタンタル上に設け、該被膜上にポリアニリンと芳香族ポリアミック酸の混合溶液を塗布、乾燥し、次いでポリスチレンスルホン酸水溶液で処理してスルホン酸イオンを該ポリアニリンにドーブして導電性膜とし、次いで該膜上に端子を設けて固体電解コンデンサを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属電極の表面を化成処理して形成した誘電体である金属酸化膜上に固体電解質の層を形成し、次いでその上に電極を形成して固体電解コンデンサを製造する方法において、ポリアニリンに対して高分子バインダーを 1～25 重量%を含む溶液より該金属酸化膜上にポリアニリンと高分子バインダーの混合膜を形成し、次いで該ポリアニリンに陰イオンを添加することにより固体電解質の層を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導電性ポリアニリンを電解質として用いた固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、固体電解コンデンサは、金属電極とそれに積層された誘電体である金属酸化膜上に二酸化マンガン等の電解質の層を設け、その上に電極を形成することにより製造されている。また、最近において電解酸化重合により得られるポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子を固体電解コンデンサの電解質として用いることが特開昭 60-244017 号、同 60-2315 号および同 63-173313 号公報において提案されている。それらにおいては表面が多孔質化された金属酸化膜を有する金属電極上でピロールやアニリンの重合体薄膜を電解酸化により作成し、導電性高分子の電解質としている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法で絶縁体である酸化物膜上に導電性高分子電解質を電解重合で作成するためには、予め該酸化物膜の上に化学重合で薄く導電層を形成することが必要であった。また、個々のコンデンサ素子上に重合する必要があるが、工業的な量産性に問題があった。このような実情から高導電性電解質として使用できる導電性高分子膜のより簡便で、品質的にも良好な固体電解コンデンサを与える工業的に有利な製造方法が求められていた。また、本発明者らの検討によると、塗布法により金属酸化膜上に形成したポリアニリン膜をドーピング処理すると剥離が生ずることが多々見られ、また、低容量や高損失のコンデンサが得られることがあった。したがって該酸化物膜と固体電解質は密着性が良いことが必要であり、悪い場合、生産における製品の品質の劣化や均一性等に問題が生じ、製造上歩留りが低下したり、また使用における耐久性に問題が生じる。本発明者らは鋭意検討の結果、ポリアニリンに高分子バインダーを加えることによりコンデンサとしての性能を損なうことなく、金属酸化膜上に形成したポリアニリン膜の密着性が向上することを見出した。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属電極の表面を化成処理して形成した誘電体である金属酸化膜上に固体電解質の層を形成し、次いでその上に電極を形成して固体電解コンデンサを製造する方法において、ポリアニリンに対して高分子バインダーを 1～25 重量%を含む溶液より該金属酸化膜上にポリアニリンと高分子バインダーの混合膜を形成し、次いで該ポリアニリンに陰イオンを添加することにより固体電解質の層を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法を提供するものである。

【0005】本発明は、固体電解コンデンサの導電性高分子電解質膜の製造法について鋭意検討の結果、ポリアニリンを有機溶媒に溶解した溶液と高分子バインダーとの混合溶液を用いて誘電体となる金属の酸化被膜の上にポリアニリン膜を作成し、陰イオンを添加することにより、優れた電解質となり、しかも、該酸化膜と良好な密着性を有し、特性の良好な固体電解コンデンサを歩留りよく製造できることを見出し達成されたものである。

【0006】以下、本発明について詳述する。本発明において用いる金属電極は誘電体酸化皮膜を形成できるものであればよく、タンタル、アルミニウムまたはアルミニウム合金、ニオブ、チタニウムが例示される。表面に誘電体である酸化被膜を形成する方法としては、公知の方法、例えば陽極酸化法または空気酸化法が使用できる。表面積の大きい多孔質膜を得るには陽極酸化法が好ましい。陽極酸化の前に有効な表面積を大きくするためには、金属表面を電解エッチングする方法、金属粉を焼結する方法など、公知の方法を利用することができる。

【0007】本発明に用いるポリアニリンの合成方法としては、酸化剤で酸化重合する方法（以下化学酸化重合）、または電極を用いて電気化学的に重合する方法（以下電解酸化重合）など公知の方法が採用できる。化学酸化重合においてはポリアニリンの合成はアニリンの酸性溶液と酸化剤とを混合することにより行なわれる。用いる酸化剤は標準水素電極（NHE）に対する酸化還元電位が 0.6 V 以上のものを用いると重合収率や特性の良好なアニリンを得ることができるので好ましい。これ以下ではアニリンが重合しない。また、あまり電位が高いとアニリンの分解が生じるので NHE に対して 2.5 V 以上のものは好ましくない。

【0008】酸化剤の例としては、第二鉄塩、過硫酸塩、過酸化水素、重クロム酸塩などを用いることができる。具体的には、第二鉄塩としては過塩素酸第二鉄、過ヨウ素酸第二鉄、ホウフッ化第二鉄、ヘキサフルオロリン酸第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄、塩化第二鉄等が、過硫酸塩としては過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムが、また重クロム酸塩としては重クロム酸カリウム、重クロム酸ナトリウムが例示されるが、これらに限定されるものではない。またこれらの酸化剤のなかで過塩素酸第二鉄、過ヨウ素酸第二鉄、ホ

10

20

30

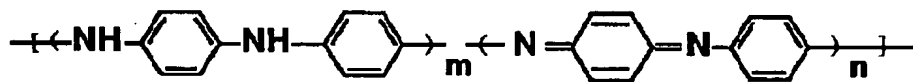
40

50

ウフ化第二鉄、ヘキサフルオロリン酸第二鉄、過硫酸アンモニウム、過酸化水素が良好な結果を与えるので特に好ましい。これらの酸化剤は単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。金属酸化膜を被覆するためには溶解性の優れたポリアニリンが必要であり、用いる酸化剤の量はアニリンに対してモル数で0.1倍～5倍が好ましく、0.1倍～2倍がより好ましく、0.5倍～2倍が特に好ましい。これらの過酸化水素以外の酸化剤の陰イオンあるいは酸化反応後に生成する陰イオンはポリアニリンに取り込まれるが、溶解する際に除くので、特に制限はない。

【0009】電解酸化重合でポリアニリンを合成するには、電解条件で安定な酸の存在下でアニリンを電解重合すればよい。アニリンの酸性水溶液を用いて電解酸化重合する方法として種々の方法を用いることができる。具体的には定電流法、定電位法、定電圧法、電位走査法、電位ステップ法を挙げることができるが、通電電流量を制御するためには定電流法、定電位法が好ましい。電解酸化重合における電流密度は、アニリン濃度、酸濃度、重合温度によっても異なるが、通常0.001～500 mA/cm²の範囲である。特に、0.01～50 mA/cm²が好ましく、より好ましくは0.1～20 mA/cm²の範囲が特に好ましい。定電位法、定電圧法では電流密度が前記範囲に入るように条件を選べばよい。例えば、定電位法の場合はAg/AgCl電極に対して0.8～1.0Vが好ましく、0.8～2.0Vが特に好ましい。

【0010】上記の両方法において、重合に用いられる酸としては、アニリンの化学酸化重合や電解酸化重合下で安定であり、アニリンと塩を形成し、アニリンを水溶液中に溶解させるものであればいずれの酸でもよい。具体的には過塩素酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、過ヨウ素酸、硫酸、塩酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等が例示されるが、過塩素酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、過ヨウ素酸が良好な結果を与えるので好ましい。これらの酸の濃度は用いるアニリンの当量以上使用すればよく、通常は0.1規定以上で用いればよい。



$$(0 \leq m \leq 1, 0 \leq n \leq 1, m+n=1)$$

【0014】ポリアニリンを溶かす溶媒としては、ポリアニリンを十分に溶解させることのできるものであれば、特に制限はない。具体的にはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが例示されるが、溶解性の大きなN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルア

【0011】反応に用いるアニリン濃度には特に限定はない。上限は、通常酸性溶液に溶解する濃度であるが、反応によりアニリンは酸化されてポリアニリンとして析出するため、溶解濃度以上用いても反応中に溶解し、反応するために特に問題はない。下限も特に限定はないが、あまり低濃度では効率的でないので通常は0.1モル/リットル以上で用いるのが好ましい。使用されるアニリンの純度は特に限定されないが、95%以上のものが好ましい。反応はアニリンを含む酸性溶液、またはアニリン塩のスラリーを含む液を、化学酸化重合では酸化剤をそのまま、あるいは酸化剤を含む溶液を加えて攪拌すればよく、一方、電解酸化重合では上記の液を、電極を有する電解槽に投入し、電解すればよい。反応温度、反応時間には特に制限はないが、通常はアニリンを含む溶液の凝固点以上沸点以下で行うが、溶解性の高いポリアニリンを得るためには50℃以下、より好ましくは40℃以下で反応するのがよい。反応時間は特に制限されず、用いる酸化剤や通電電流量を考慮して適宜決めることができるが、一般には5分から100時間の範囲であり、より好ましくは10分から50時間の範囲が实际的である。

【0012】これらの合成方法の中では、溶解性の優れたポリアニリンがより容易に得られるということから化学酸化重合が好ましい。重合して得たポリアニリンは反応に用いた酸化剤あるいは酸から由来する陰イオンを取り込んでおり、溶解性を上げるために溶解前に陰イオンを取り除くことが好ましい。陰イオンを取り除く方法としては、ポリアニリン骨格と反応しないアルカリ性化合物を接触させればよい。用いるアルカリとしては例えば、重合で得たポリアニリンを投入後に、溶液のpHが1以上になるようなものであれば、特に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水、ヒドラジン、アルキルアミンなどが挙げられる。このようにして得られたポリアニリンは一般に平均的には下記の繰返し単位を主たる構造としていと言われている。

【0013】

【化1】

セトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。溶解時にポリアニリンが完全に溶解せず不溶がある場合には、それを分離した方が好ましいが、必ずしも分離する必要はない。このとき、溶解したポリアニリンの濃度は、ポリアニリン膜成形時に形状を保つのに十分な粘度を持つような範囲であればよく、ポリアニリンの合成法と溶媒の種類にもよるが、通常は0.1～20重量%の範囲であり、好ましくは0.5～15重量%、より好ましくは、

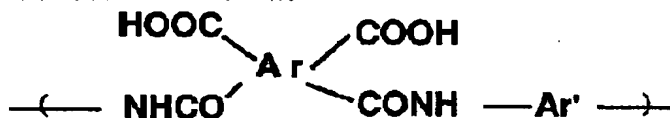
1～10重量%である。

【0015】本発明において高分子バインダーとは、ポリアニリンに用いる溶媒に可溶であり、酸化膜と親和性を持ち、ポリアニリンと良く混ざって、層にしたとき極端に相分離しない、比較的親和性のある高分子物質を意味する。このような高分子物質としては上記の性質を有するものであれば、特に限定されるものではなく、例えば公知の芳香族ポリアミク酸（以下ポリアミク酸と

略す。）、可溶性の芳香族ポリイミド（以下可溶性ポリイミドと略す。）、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、ビニル化合物の重合体等が例示される。具体的にはポリアミク酸としては、下記化2

【0016】

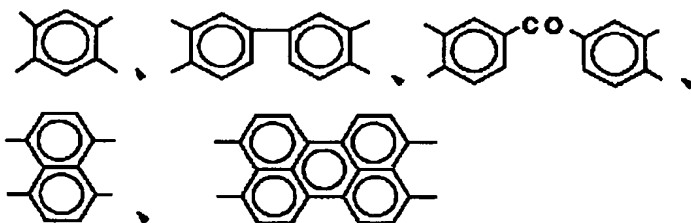
【化2】



（Arは4価の芳香族基、Ar' 2価の芳香族基を示す。）で表される繰り返し単位を有するものであり、Arとしては、下記化3で表される

【0017】

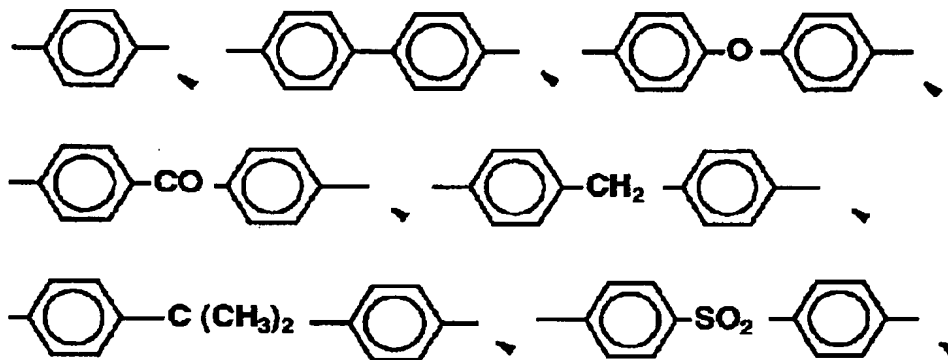
【化3】



等の4価の芳香族基が、Ar'としては、下記化4で表される

【0018】

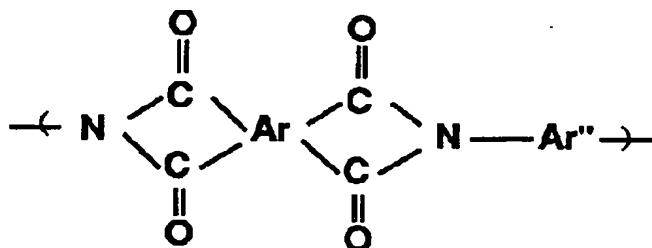
【化4】



等の2価の芳香族基が例示され、また、可溶性ポリイミドとしては下記化5

【0019】

【化5】



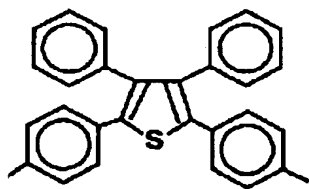
（Arは上記と同じものを意味し、Ar''は複素環を有する2価の芳香族基を示す。）で表される繰り返し単位を有するポリイミドであり、Ar''としては下記化6で

表される

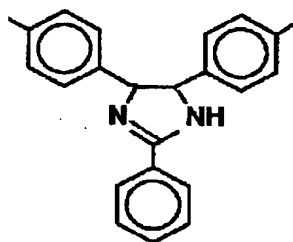
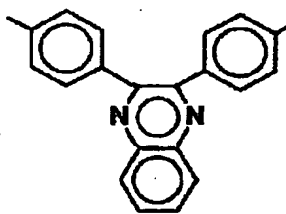
【0020】

【化6】

7



8



等の複素環を有する2価の芳香族基が挙げられる。なお、Ar、Ar'、Ar''は上記芳香環に置換基を有していてもよい。上記ポリアミック酸および可溶性ポリイミドの重合度は特に限定されないが、通常10~10000の範囲、好ましくは20~10000の範囲から適宜選べばよい。また、ビニル化合物の重合体としてはポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル系樹脂が例示される。これらの高分子バインダーの中では良好な密着性を与える分子量300~10,000のポリエチレングリコール、あるいはポリアミック酸や可溶性ポリイミドが好ましく、さらに好ましくはポリエチレングリコールあるいはポリアミック酸である。高分子バインダーの量は少なすぎると密着性改善に十分な効果がなく、また多すぎると得られる電解コンデンサの誘電特性に悪影響を及ぼすので好ましくない。高分子バインダーの種類にもよるが、ポリアニリンに対して1~25重量%混合すればよく、より好ましくは2~15重量%であり、さらに好ましくは3~10重量%である。

【0021】得られた溶液から金属酸化被膜上にポリアニリンと上記高分子バインダーとの混合物の膜（以後ポリアニリン膜と略称する場合がある。）を形成する方法としては、特に限定はないが、ポリアニリンと高分子バインダーとの混合溶液を金属酸化被膜上に塗布する方法の他、キャスト法、ディッピング法などが用いられる。これらの方法を1回または2回以上行って十分な厚さのポリアニリン膜を得ることができる。次いで溶媒を除いて膜を形成するため乾燥するが、その方法としては公知の方法が採用でき、例えば不活性雰囲気下で加熱乾燥する方法、減圧下で加熱乾燥する方法が一般的である。沸点の高い溶媒を用いた場合、水、メタノール、アセトン等の低沸点の溶媒で置換した後に加熱乾燥しても良い。このようにして作成されるポリアニリンの膜厚は厚すぎると膜内部への陰イオンの添加が困難となり、薄過ぎると強度が不足するため、0.1~1000μmの範囲が好ましく、0.5~100μmの範囲がより好ましい。

20

30

40

50

【0022】得られたポリアニリン膜に陰イオンを添加する方法、すなわち陰イオンをドーピングする方法としては、加えたい陰イオンからなる酸の溶液にポリアニリン膜を浸漬し、反応させる方法が例示される。この場合、陰イオンは重合時のものと同一であることは必要なく、他の陰イオンに交換してもよい。用いる酸は金属の酸化被膜を容易に腐食せず、ポリアニリン膜に十分な導電性を与えるものであり、pKaが4以下のプロトン酸が好ましい。具体的には過塩素酸、ホウフ化水素酸、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸等が例示されるが、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸が良好な結果を与えるので好ましい。ポリアニリン膜を付けた金属をこれらの溶液に浸漬することにより、陰イオンをポリアニリンに添加できる。このときの温度、時間に特に制限はないが、通常1分以上、100時間以内、好ましくは5分以上24時間以内であり、温度は使用する溶液が凝固しない温度以上であり、溶液の沸点以下である。例えば、水の場合は0℃から100℃である。酸処理の後には余分の酸を除去することが金属電極を腐食させないことから好ましい。

【0023】ヒドラジンなどの還元性のアルカリ化合物で脱イオン処理を行ったポリアニリンからポリアニリン膜を作成した場合、陰イオン添加に加えて酸化を行う方が高い導電性が得られるので好ましい。酸化方法には特に制限はないが、化学酸化法、電解酸化法が例示される。具体的には、第二鉄塩、過硫酸塩、過酸化水素、重クロム酸塩などの酸化剤による酸化、酸化電位以上での電解酸化、空気による酸化が例示される。これらの方法のうち、酸化剤による方法が实际的で好ましい。酸化剤としては、過塩素酸第二鉄、ホウフ化第二鉄、硝酸第二鉄、硫酸第二鉄、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましい。酸化は、成膜後随時行うことができるが、十分な電導度を得るためにはポリアニリンへの陰イオン追加の前、または同時に行うことが好ましい。

【0024】このようにして得られたポリアニリン膜は $10^{-2} \sim 10^2 \text{ S/cm}$ の電導度を示し、固体電解コンデンサの電解質として優れた特性を示す。このポリアニリン膜に、カーボンペーストや銀ペーストなどの一般的に使用される導電性ペーストで端子を形成し、電極（対極）とする。また、常法に従い、エポキシ樹脂等の高分子封止材で封止、または金属容器に封入することによりコンデンサとする。

【実施例】以下に実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0025】参考例1（アニリンの重合）

0.015モルのアニリンを1規定の過塩素酸水溶液30mlに溶解させた。これに0.015モルの過硫酸アンモニウムを20mlの1規定過塩素酸水溶液に溶かしたものをゆっくりと滴下し、氷冷で1時間反応させた。生成した沈澱を濾過して水洗した。この沈澱を1規定水酸化ナトリウム水溶液に添加して陰イオンを除く処理を行った。処理後、十分に水洗、メタノール洗浄した。処理されたポリアニリンを減圧乾燥機に入れ、60℃で6時間真空乾燥して粉末状ポリアニリンを得た。得られた粉末状ポリアニリンのうち0.08gを3.92gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた。その際、98.5%以上が溶解した。

【0026】実施例1

p-フェニレンジアミン0.005モルと4,4'-ビフタル酸二無水物0.005モルをN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶かして20.00gの溶液とした。この溶液を窒素雰囲気下、0℃で8時間攪拌し、反応させてポリアミッ酸のNMP溶液を得た。次にこのポリアミッ酸溶液を参考例1で得られたポリアニリンの溶液にポリアミッ酸がポリアニリンに対して5重量%となるように混合した。

【0027】250 μm 厚のアルミニウム板を用いホウ酸アンモニウム水溶液を電解浴として化成処理を行って形成した厚さ0.12 μm の誘電体酸化被膜上に得られたポリアニリンとポリアミッ酸混合膜を作成し、一部（面積0.123 cm^2 ）を1規定硫酸水溶液で3分間処理して、酸処理を行った。水洗後、減圧乾燥し、カーボンペーストで端子を取り、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性をLCRメーター（横河ヒューレットパッカード社製4274A）で測定したところ、120Hzで静電容量が65nF/ cm^2 、 $\tan \delta$ が5.1%であり、1kHzで静電容量が62nF/ cm^2 、 $\tan \delta$ が3.2%であった。酸化膜とポリアニリン膜の密着性は良好であり、セロハン粘着テープによる剥離を調べたが、酸処理後でも殆ど剥離は見られなかった。

【0028】実施例2

実施例1と同様に、0.12 μm の誘電体酸化被膜を有

する250 μm 厚のアルミニウム板にポリアニリン-ポリアミッ酸膜を形成し、一部（面積0.144 cm^2 ）を1規定ポリスチレンスルホン酸水溶液で3分間処理した。水洗後、減圧乾燥し、カーボンペーストで端子を取り、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性を測定したところ、120Hzで静電容量が71nF/ cm^2 、 $\tan \delta$ が3.6%であり、1kHzで静電容量が66nF/ cm^2 、 $\tan \delta$ が7.5%であった。なお、ポリアニリン-ポリアミッ酸膜にセロハン粘着テープを貼合後引き剥がしたが、該膜の剥離は見られなかった。

【0029】実施例3

厚さ50 μm 、純度99.99%のタンタル板（2cm \times 5cm）に常法の陽極酸化法に従い、1vol%のリン酸水溶液を電解浴として、3mA/ cm^2 で100Vまで定電流化成処理し、その後定電圧化成処理を60分を行い、0.12 μm 厚の酸化被膜を形成した。この酸化被膜を有するタンタル板上にポリアニリン溶液を流延し、60℃で6時間真空乾燥した。参考例1で得たポリアニリン溶液にポリエチレングリコール（和光純薬（株）製、分子量2000）をポリアニリンに対して5重量%混合して、タンタル板の酸化被膜上に形成したポリアニリン膜の一部（面積0.172 cm^2 ）を、1規定ポリスチレンスルホン酸水溶液で5分間処理してポリスチレンスルホン酸イオンを添加した後、水洗し、減圧乾燥した。この処理により、ポリアニリン膜のドーブ部分は黒緑色になり電導度 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ の導体となったが、ドーブされていない部分は 10^{-8} S/cm 以下の絶縁体のままであった。次いで、カーボンペーストでポリアニリン膜のドーブされた部分上に端子を形成し、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性を測定したところ、120Hzで静電容量が162nF/ cm^2 、 $\tan \delta$ が1.4%であり、1kHzで静電容量が162nF/ cm^2 、 $\tan \delta$ が1.3%であった。酸化膜とポリアニリン膜の密着性は良好であり、実施例1と同様にセロハン粘着テープによる剥離を調べたが、ポリエチレングリコール混合物薄膜では酸処理後でも殆ど剥離は見られなかった。

【0030】実施例4

参考例1で得たポリアニリン溶液と実施例1で得たポリアミッ酸溶液を混合した溶液を用い、実施例3と同様にしてタンタル板の酸化被膜上にポリアニリン-ポリアミッ酸混合膜を形成した。ポリアミッ酸の混合割合はポリアニリンに対して5重量%であった。この膜を1規定ポリスチレンスルホン酸水溶液で5分間処理してポリスチレンスルホン酸イオンを添加した後、水洗し、減圧乾燥した。次いで、カーボンペーストでポリアニリン膜のドーブされた部分上に端子を形成し、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性を測定したところ、120Hzで静電容量が159nF/ cm^2 、 $\tan \delta$

実施例 1 で得た厚さ $0.12\ \mu\text{m}$ の誘電体酸化被膜を有するアルミニウム板上に、参考例 1 で得たポリアニリン溶液を用い、実施例 1 と同様にしてポリアニリン膜を形成し、一部（面積 0.144cm^2 ）を 1 規定硫酸水溶液で 3 分間処理した。ポリアニリン膜の一部が剥離していた。剥離していない部分にカーボンペーストでポリアニリン上に端子を形成し、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性を測定したところ、 120Hz で静電容量が $71\text{nF}/\text{cm}^2$ 、 $\tan\delta$ が 8.8% であり、 1kHz で静電容量が $66\text{nF}/\text{cm}^2$ 、 $\tan\delta$ が 7.1%

【0037】比較例5

実施例 6 と同様に、チタニウム板の酸化被膜上に参考例 1 で得たポリアニリン溶液と実施例 1 で得たポリアミックス酸溶液を混合し、それらの混合膜を形成した。ポリアミックス酸の混合割合はポリアニリンに対して 3 0 重量% であった。この膜を 1 規定ポリスチレンスルホン酸水溶液で 5 分間処理してポリスチレンスルホン酸イオンを添加した後、水洗し、室温で 7 2 時間乾燥した。次いで、カーボンペーストでポリアニリン膜のドーブされた部分上に端子を形成し、コンデンサを作成した。この電解コンデンサの特性を測定したところ、1 2 0 H z で静電容

量が 2 3 7 n F / c m ² 、 t a n δ が 6 1 % であり、1 k H z で静電容量が 3 9 n F / c m ² 、 t a n δ が 1 7 5 % であり、 t a n δ が非常に劣っていた。なお、チタニウム酸化膜とポリアニリン膜の密着性は良好であった。

【 0 0 3 8 】

【発明の効果】本発明によれば、誘電特性が良好で、誘電体酸化膜とポリアニリン固体電解質との密着性が良好な固体電解コンデンサを簡便で歩留りよく製造することができ、工業的に極めて有用である。